

## تولید و بررسی ویژگی‌های نانوکریستال‌های سلولز حاصل از لینتر پنبه و استفاده از آن به‌عنوان عامل تقویت‌کننده در فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون

بردیا صدیقی<sup>۱</sup>، سید حسن شریفی<sup>۲\*</sup> و نورالدین نظرنژاد<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی مقطع دکتری، رشته صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

۲\* - نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران  
پست‌الکترونیک: h.sharifi@sanru.ac.ir

۳- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: دی ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: خرداد ۱۴۰۲

### چکیده

توسعه بسته‌بندی فعال و زیست تخریب‌پذیر با پوشش‌دهی زیست پلیمرها روی مواد بسته‌بندی امکان‌پذیر است. در این پژوهش به‌منظور بهبود ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های پلیمری پلی‌کاپرولاکتون، نانوکریستال‌های سلولز حاصل از آلفا سلولز لینتر پنبه با مقادیر (۳٪، ۶٪ و ۹٪) به محلول کامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون اضافه شدند و خواص ساختاری، مقاومتی و ممانعتی آنها بررسی شد. طبق نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، نانو ذرات به‌دست‌آمده میله‌ای شکل و دارای طولی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و قطری در حدود ۱۰ تا ۵۰ نانومتر هستند. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، تشکیل نانوکریستال‌های سلولز را تأیید کرد. مطابق نتایج، با افزودن نانو کریستال‌های سلولز به محلول کامپوزیتی، مقاومت به کشش، مقاومت به حلالیت در آب و نفوذناپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها افزایش یافته و تنها تغییر طول تا نقطه شکست آنها کاهش یافت و بهترین خواص مقاومتی و ممانعتی نانو کامپوزیت‌های تولید شده در حضور ۶٪ نانو کریستال‌های سلولز به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌کاپرولاکتون، پلیمر زیست تخریب‌پذیر، فیلم نانو کامپوزیتی، نانو کریستال‌های سلولز.

### مقدمه

پلیمرها با پلیمرهای سنتزی نیز ممکن است، بدین منظور استفاده شود. اگرچه، بسته‌بندی‌های زیستی حاصل از زیست پلیمرهای خالص، زیست تخریب‌پذیری بیشتری نسبت به فیلم‌های ترکیبی دارند، اما کیفیت مکانیکی و نفوذپذیری آنها کمتر است (Krochta et al., 1997). تولید نانو کامپوزیت‌ها راهی برای بهبود خواص کاربردی فیلم‌های زیست پلیمری است. نانو کامپوزیت‌ها به کامپوزیت‌های حاوی پرکننده‌های تقویت‌کننده گفته می‌شود که یکی از ذرات پرکننده آن دارای

نگرانی در زمینه آلودگی محیطی ناشی از زباله‌های مواد بسته‌بندی بر پایه پلاستیک‌های نفتی، انگیزه لازم برای پژوهش و بررسی مواد بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر را افزایش داده است. در سال‌های اخیر، تولید نانوکامپوزیت‌های مختلف بر پایه زیست پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است (Rhim et al., 2007). افزون بر استفاده مستقیم از زیست پلیمرها برای تولید بسته‌بندی‌های زیستی، از ترکیب زیست

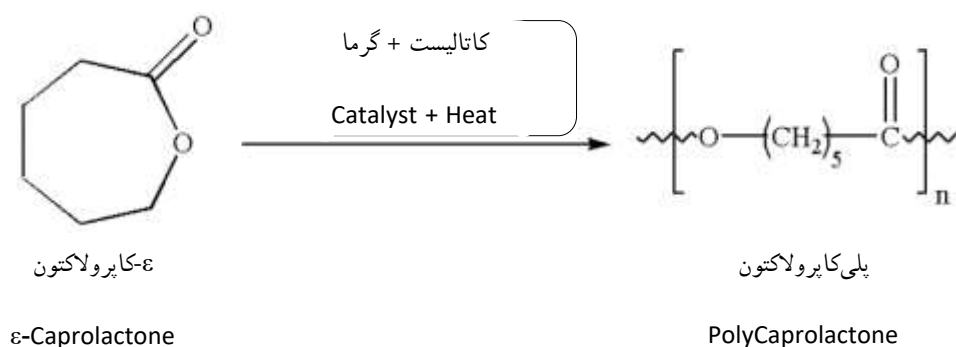
چشمگیری افزایش می‌یابد. این ترکیب کاملاً زیست تخریب پذیر بوده و با اضافه کردن نانوذرات به آن می‌توان نانوکامپوزیتی با خواص مکانیکی و ممانعتی خوب تولید کرد (Lee, 2014).

پلی‌کاپرولاکتون، یک پلی‌استر شبه بلوری و خطی با قابلیت بلورینگی بالا و از خانواده پلی‌استرهای آلیفاتیک زیست تخریب پذیر گرمنازم با توالی واحدهای متیلن بین گروه‌های استری است که با واکنش پلیمر شدن حلقه‌گشای مونومر قطعه  $\epsilon$ -کاپرولاکتون در مجاورت کاتالیزور اکتوات قلع تهیه می‌شود. این پلیمر دارای دمای ذوب بین  $59-64^{\circ}\text{C}$  و دمای انتقال شیشه‌ای در حدود  $60^{\circ}\text{C}$  است. جرم مولکولی و درجه بلورینگی بر سرعت آبکافت آن اثر می‌گذارد. همچنین، میکروارگانیسم‌های زیادی قادر به تخریب آنزیمی پلی‌کاپرولاکتون هستند (Mashak, 2014). این پلیمر با سرعت تخریبی کند، نفوذپذیری مناسب دارو، خواص گرمایی خوب و عدم سمیت در بدن ظرفیت خوبی در مصارف پزشکی و دارو رسانی (Ali Akbari et al., 2012; Karbalayi, 2016) دارد. با این حال، فقدان گروه‌های عاملی در پیکره پلیمری، توسعه کاربرد آن را محدود کرده است. از این رو، ایجاد گروه‌های عاملی آویزان در طول زنجیر پلی استری یا تشکیل قطعه  $\epsilon$ -کاپرولاکتون با گلیکولید برای بهبود خواص فیزیکی شیمیایی پیشنهاد شده است (Chaiyut et al., 2012; Siepmann et al., 2012).

ابعاد نانومتر باشد. استفاده از پرکننده‌های نانومتری موجب به‌وجود آمدن نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر با مشخصه‌ها و ویژگی‌هایی مشابه با پلاستیک‌های معمولی می‌گردد. پلیمرهای مورد استفاده در ساخت بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر در دو گروه طبقه‌بندی می‌شوند: پلیمرهای طبیعی مانند پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها، پلیمرهای ترکیبی مانند پلی‌کاپرولاکتون (PCL) و پلی‌لاکتیک اسید (PLA).

پلیمرهای ترکیبی نیز بر اساس منشأ تولید آنها به سه دسته تقسیم می‌شوند: (۱) پلیمرهای تولید شده از میکروارگانیسم‌ها، (۲) پلیمرهای به دست آمده از زیست فناوری و (۳) پلیمرهای تولید شده از مشتقات نفتی و مونومرهای پتروشیمیایی (غیر تجدیدپذیر) (Kumar et al., 2010; Lee, 2014).

اگرچه بسیاری از پلاستیک‌های تولید شده در پتروشیمی زیست تخریب‌پذیر نیستند، اما تعداد معدودی از این پلیمرها به راحتی در طبیعت تجزیه می‌شوند که مهمترین آنها پلی‌کاپرولاکتون (PCL) است؛ زیرا در محیط زیست به مواد معدنی غیر سمی مانند آب و دی‌اکسیدکربن تجزیه می‌شود (Mohanty et al., 2000). به دلیل ویژگی زیست تخریب پذیری، این پلیمر در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته است (Saeed & Park, 2007; Cesur et al., 2018). خاصیت آب‌گریزی پلی‌کاپرولاکتون سبب بهبود مقاومت در برابر آب پلیمرهای ارزاتر مانند نشاسته می‌گردد. با اضافه کردن مقدار کمی پلی‌کاپرولاکتون به نشاسته، مقاومت در برابر نفوذ بخار آب مخلوط به دست آمده به‌طور



شکل ۱- ساختار پلی‌کاپرولاکتون  
**Figure 1. Polycaprolactone structure**

$K_2SO_4$ ، دانسیته  $2/66 \text{ g/cm}^3$  و  $5/5-8/5$  (pH=)، کلسیم سولفات (با فرمول شیمیایی  $CaSO_4$ ، وزن مولکولی  $136/14 \text{ g/mol}$  و دانسیته  $2/32 \text{ g/cm}^3$ ) و کلسیم کلراید (با فرمول شیمیایی  $CaCl_2$ ، وزن مولکولی  $110 \text{ g/mol}$  و دانسیته  $2/15 \text{ g/cm}^3$ ) از شرکت زیگما آلد ریج خریداری شدند. اسید استیک به عنوان حلال (با فرمول شیمیایی  $CH_3COOH$ ، دانسیته  $1/05 \text{ g/cm}^3$  در دمای  $20^\circ\text{C}$  و نقطه جوش  $118/8-118/3$ ) و گلیسرول (با فرمول شیمیایی  $C_3H_8O_3$ ، وزن مولکولی  $92/10 \text{ g/mol}$  و دانسیته  $1/26 \text{ g/cm}^3$ ) از شرکت مرک تهیه شد. نانو کریستال‌های سلولز از آلفا سلولز حاصل از لینتر پنبه با خلوص ۹۵٪ و درجه پلیمریزاسیون ۱۹۰۰ از شرکت لینتر پاک به شهر مازندران خریداری شد.

#### تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی

به منظور تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی از روش قالب‌گیری حلال استفاده شد (Noushirvani *et al.*, 2011). محلول PCL از حل کردن پلیمر در استیک اسید ۸۰٪ توسط همزن مغناطیسی با قدرت ۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای  $35^\circ\text{C}$  به دست آمد. همچنین سوسپانسیون NCC (۳، ۶، ۹ درصد نسبت به پلیمر پایه) از حل کردن در آب مقطر توسط دستگاه فراصوت در مدت ۳ دقیقه تهیه شد (برای تهیه NCC از روش گزارش شده توسط Sodeifi و همکارانش در سال ۲۰۱۹ استفاده شد). سپس سوسپانسیون NCC به محلول PCL افزوده شده و به مدت ۱ ساعت و در دمای  $35^\circ\text{C}$  و با شدت ۴۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد و ۳۰ دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن  $0/072$  میلی‌لیتر گلیسرول (۳۰ درصد وزن پلیمر) به عنوان نرم‌کننده به ژل اضافه و به مدت ۱ دقیقه توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. در نهایت ۲۵ گرم از ژل داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی با قطر ۱۰ cm ریخته شد و پتری‌دیش‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار گرفتند و بعد فیلم خشک شده به آرامی از سطح آنها جدا گردید. ضخامت فیلم‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج Mitutoyo ساخت کشور ژاپن با دقت  $0/001 \text{ mm}$  تعیین

گروهی از نانو مواد معروف به نانو مواد زیستی، منشأ زیستی دارند، یعنی توسط گیاهان و موجودات زنده موجود در طبیعت ساخته می‌شوند و قابل برگشت به طبیعت هستند، بنابراین می‌توان گفت این دسته از مواد زیست سازگار، زیست تخریب پذیر و تجدیدپذیرند (Sodeifi *et al.*, 2021). از جمله مهمترین نانومواد زیستی نانو کریستال‌های سلولز (NCC) هستند که به دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب، از جمله سطح ویژه زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، فراوانی منابع، دانسیته کم، مقاومت مکانیکی بالا، قابلیت تجدیدپذیری و زیست تخریب پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (Irimia 2014, Vladu). پایه این پلیمر از سلولز است که فراوان‌ترین پلیمر آلی روی زمین بوده و از ساختاری کریستالی تشکیل شده است که در سطح خود دارای گروه‌های هیدروکسیل زیادی می‌باشد که این گروه‌ها در ابعاد نانو و با افزایش سطح ویژه در واحد حجم افزایش می‌یابند (Xu *et al.*, 2013) و به دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب و توانایی تشکیل شبکه و فیلم خوب، این ماده به عنوان تقویت کننده عالی برای محصولات پلیمری مورد توجه قرار گرفته است (Tatari *et al.*, 2014). از جمله کاربردهای این پلیمر در صنعت می‌توان به موارد متعددی مانند بسته‌بندی، الکترونیک، مغناطیس، پزشکی، خودروسازی و ... اشاره کرد (Izeel *et al.*, 2019). اگرچه تأثیر این نانوماده به تنهایی بر خواص ساختاری، مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌ها بررسی شده است، اما تاکنون گزارش چاپ شده‌ای درباره استفاده هم‌زمان آن به عنوان پرکننده در ترکیب با پلیمر پلی‌کاپرولاکتون ارائه نشده است. در این پژوهش اثر فیلم‌های نانوکامپوزیتی با اختلاط‌های متفاوت پلی‌کاپرولاکتون با نانوکریستال‌های سلولز، بر ویژگی‌های مکانیکی و ممانعتی فیلم‌های پلاستیکی پوشش دهنده و محافظ مواد غذایی برای استفاده در صنایع بسته‌بندی بررسی می‌شود.

#### مواد و روش‌ها

پلی‌کاپرولاکتون (با وزن مولکولی  $80000 \text{ g/mol}$  و دانسیته  $1/2 \text{ g/cm}^3$ )، پتاسیم سولفات (با فرمول شیمیایی

محاسبه شد.

$$WS\% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۱:}$$

در این رابطه، WS مقدار حلالیت در آب،  $W_0$  وزن خشک اولیه نمونه‌ها و W وزن خشک نهایی نمونه‌هاست.

همچنین سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم‌ها بر اساس روش وزن‌سنجی و استاندارد ASTM 15.09-E96 اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها تا رسیدن به وزن ثابت در محفظه حاوی کلسیم کلراید قرار گرفتند. سپس، قطعات فیلم روی درب ویال‌های حاوی کلسیم کلراید قرار گرفته (رطوبت نسبی ۰٪) و در محفظه (خشکانه) حاوی محلول اشباع پتاسیم سولفات (رطوبت نسبی ۹۹٪) نگه داری شدند. وزن ویال‌ها در فواصل زمانی ۶ ساعت اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها معین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه برگشت خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، سرعت انتقال بخار آب (WVTR) به دست آمد. سپس به کمک رابطه ۲، نفوذپذیری نسبت به بخار آب محاسبه شد.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \times X \quad \text{رابطه ۲:}$$

که X ضخامت فیلم، P فشار بخار آب خالص در دمای  $25^\circ\text{C}$  (Pa)،  $R_1$  رطوبت نسبی در خشکانه (۹۸٪) و  $R_2$  رطوبت نسبی درون ظروف شیشه‌ای (۰٪) است.

### روش آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS، از طرح کاملاً تصادفی با آنالیز واریانس یک‌طرفه و در نهایت گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن (در سطح ۵٪) انجام شد.

شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام شد و بعد میانگین نتایج در آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی استفاده گردید.

آزمون‌های مورفولوژی نانوذرات کریستال‌های سلولز به منظور بررسی تولید NCC از آلفا سلولز لیتتر پنبه از آزمونگر پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips مدل nPW 1730 استفاده شد که پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. همچنین برای بررسی اندازه نانوکریستال‌های سلولزی پس از استخراج و هیدرولیز اسیدی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) ساخت شرکت Tescan مدل mira 3 جمهوری چک استفاده گردید.

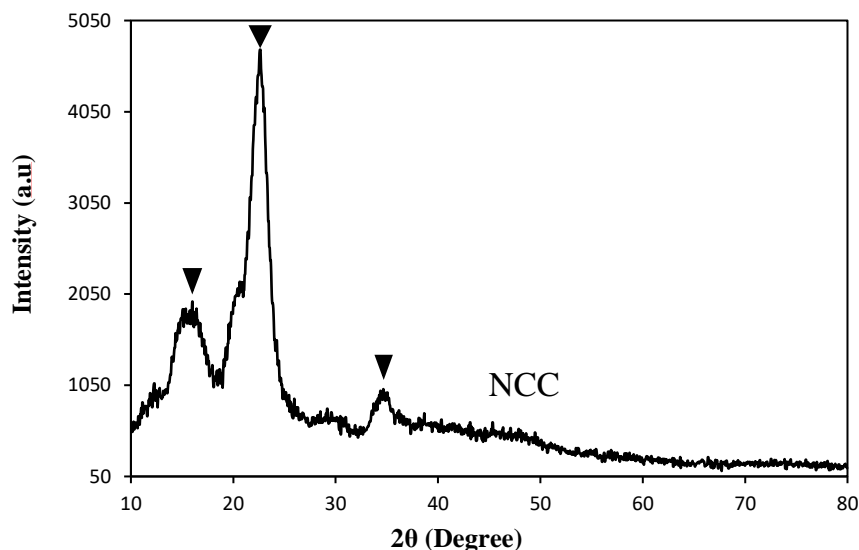
آزمون‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی مقاومت کششی نهایی و تغییر طول تا نقطه پارگی فیلم‌ها، با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی SANTAM STM-20 ساخت کشور ایران اندازه‌گیری شد. مقاومت کششی نهایی و تغییر طول فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM D 882-91 معین شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ شرایط دهی شدند. سپس هر یک از فیلم‌ها به شکل مستطیل با ابعاد ۱۵ در ۱۵ میلی‌متر بریده شده و میان دو فک دستگاه قرار گرفتند.

برای اندازه‌گیری حلالیت در آب، فیلم‌ها برای رسیدن به وزن خشک اولیه به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی کلسیم سولفات قرار گرفتند. سپس قطعاتی از نمونه‌ها را در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور کرده و در حالی که به صورت مقطعی هم‌زده می‌شد، در دمای  $23^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس فیلم‌ها از داخل آب خارج و دوباره به دسیکاتور حاوی کلسیم سولفات منتقل شدند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن خشک نهایی به دست آمد. درصد کل ماده محلول (WS%) از طریق رابطه ۱

## نتایج

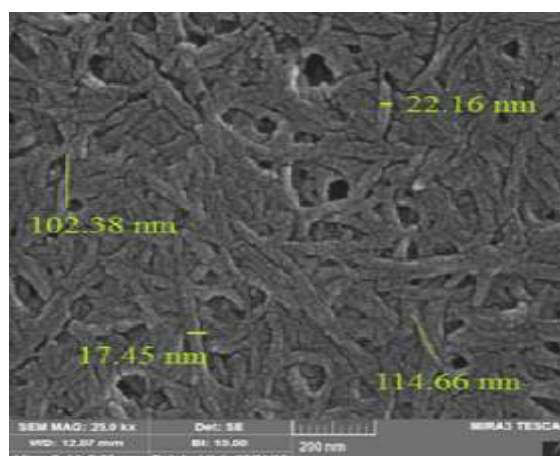
سلولز تولید شده و شکل ۲ تصاویر FESEM آنها را نشان می‌دهد.

شکل ۱ نمودار پراش پرتو ایکس نانوکریستال‌های



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس نانوکریستال‌های سلولز تولیدی

Figure 2. X-ray diffraction of the produced cellulose nanocrystals



شکل ۳- تصویر FESEM ریز ساختار نانوکریستال‌های سلولز با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر

Figure 3. FESEM image of the microstructure of cellulose nanocrystals with 200 nm magnification

مقاومت در برابر کشش و تغییر طول تا نقطه شکست نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس مقاومت به کشش و تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌ها نشان می‌دهد که بین این مقادیر در سطح خطای ۵٪ در سطوح مختلف تیمارها اختلاف

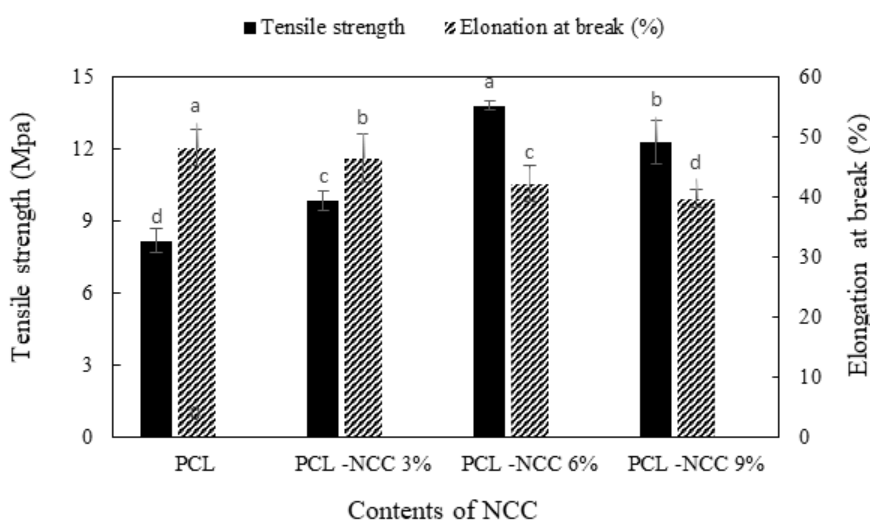
نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت به کشش، تغییر طول تا نقطه شکست، حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم شاهد و اختلاط‌های متفاوت پلی‌کاپرولاکتون نانوکریستال‌های سلولز به ترتیب در جدول ۱ آمده است.

معنی‌دار آماری وجود دارد. مطابق شکل ۴، با افزایش درصد نانوکریستال‌های سلولوز، مقاومت به کشش و تغییر طول تا نقطه شکست تمامی نمونه‌ها از شاهد بهتر بوده و بهترین ویژگی را فیلم‌های نانوکامپوزیتی 6% PCL-NCC داشته است.

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی

**Table 1- The results of measuring the mechanical and barrier properties of nanocomposite films**

تیما	مقاومت به کشش	تغییر طول تا نقطه شکست	حلالیت در آب	نفوذپذیری به بخار آب
Treatment	Tensile strength (Mpa)	Elongation at break (%)	Water Solubility (%)	Water vapor permeability (g/m.h.Pa)
PCL	8.17	48.13	3.62	2.56 E-8
PCL -NCC 3%	9.84	46.36	3.11	2.2 E-8
PCL -NCC 6%	13.8	42.2	2.47	1.61 E-8
PCL -NCC 9%	12.28	39.67	2.73	1.96 E-8

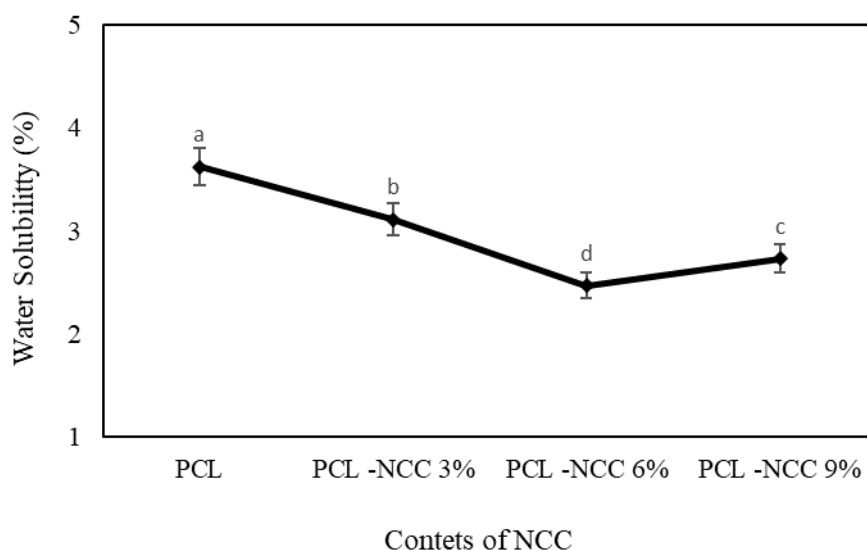


شکل ۴- مقاومت کششی و تغییر طول تا نقطه شکست فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال‌های سلولوز

**Figure 4. Tensile strength and Elongation at break of the films containing different percentages of cellulose nanocrystals**

شاهد، کاهش حلالیت در آب مشخص بوده و با افزایش مقدار نانوکریستال‌های سلولوز کاهش این ویژگی به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود بهترین ویژگی را فیلم‌های نانوکامپوزیتی 6% PCL-NCC داشته است.

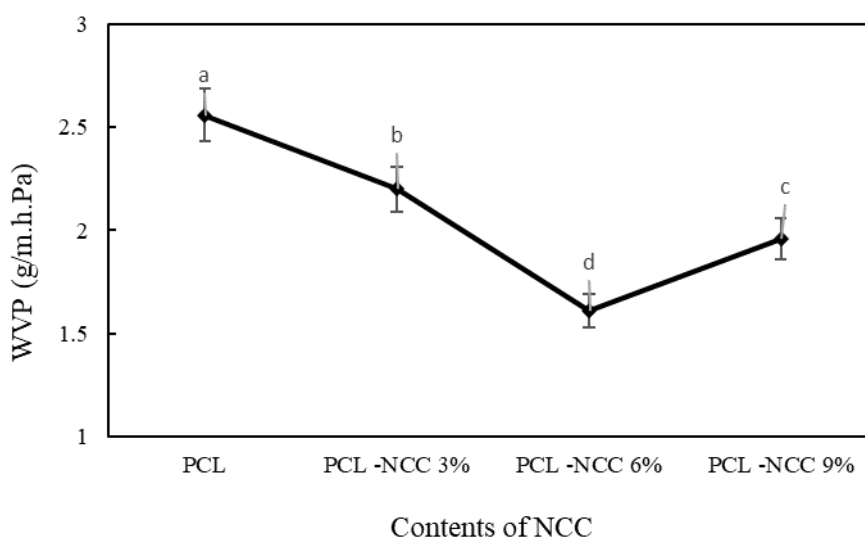
میزان حلالیت در آب نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس حلالیت در آب نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال‌های سلولوز با نمونه



شکل ۵- میزان حلالیت در آب فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال‌های سلولز  
**Figure 5. Water solubility of the films containing different percentages of cellulose nanocrystals**

شاهد، کاهش سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب مشخص بوده و با افزایش مقدار نانوکریستال‌های سلولز کاهش این ویژگی به‌طور واضح دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب را فیلم‌های نانوکامپوزیتی ۶% PCL -NCC داشته است.

سرعت نفوذپذیری نسبت به بخار آب نتایج حاصل از آزمون تجزیه واریانس نفوذپذیری نسبت به بخار آب نمونه‌ها نشان داد که بین این مقادیر در سطح خطای آزمایش ۵٪، اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. در مقایسه نمونه‌های حاوی نانوکریستال‌های سلولز با نمونه



شکل ۶- میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوکریستال‌های سلولز  
**Figure 6. Water Vapor permeability of the films containing different percentages of cellulose nanocrystals**

## بحث

همان‌طور که در مقدمه بیان شد، در این پژوهش هدف تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی با مواد تجدیدپذیر و دوست‌دار محیط‌زیست است. به علاوه، بهبود ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی مطلوب نیز مورد نظر بوده است. به همین منظور فیلم‌های شاهد با فیلم‌های نانوکامپوزیتی با هم مقایسه شدند. در نانوکریستال‌های تولید شده با اسید سولفوریک، پس از نفوذ اسید به لایه‌های داخلی سلولز بخش‌های آمورفی زنجیره‌های سلولزی هیدرولیز گردیده اما قسمت‌های کریستالی سلولز به اسید بیشتر مقاوم بوده و دست‌نخورده باقی ماند؛ زیرا پیوندهای هیدروژنی قوی بین مولکول‌های سلولز در بخش‌های کریستالی وجود دارد. به‌طورکلی، هر نوع تغییر فیزیکی یا شیمیایی به دلیل ایجاد تغییر در نواحی آمورف و بلورین ساختار آن موجب تغییر درصد بلورینگی سلولز می‌شود. مطابق شکل ۲، سه پیک اصلی در زوایای  $2\theta = 15/96^\circ$ ،  $2\theta = 23/05^\circ$  و  $2\theta = 34/76^\circ$  مشاهده می‌شود که همگی مربوط به سلولز نوع یک هستند (Shen et al., 2013; Yu et al., 2014). مرتفع‌ترین پیک مشاهده شده مربوط به نقطه  $2\theta = 23/05^\circ$  می‌باشد که میزان کریستالیت نانو ذرات را مشخص می‌کند. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده شد، نانو کریستال‌های تولید شده میله‌ای شکل و با طولی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و قطری در حدود ۱۰ تا ۵۰ نانومتر هستند که بیانگر این موضوع می‌باشد که تخریب مناطق آمورف سلولزی و ناخالصی‌ها به خوبی تحت سولفوریک اسید در دما و زمان مناسب انجام شده و ذرات نانو کریستال‌های سلولز با موفقیت از آلفا سلولز تهیه شده‌اند. همچنین Vaezi و Asadpour (۲۰۲۱) برای نانوکریستال‌های سلولز تولیدی از کاغذهای بازیافتی به قطری در حدود ۱۵ تا ۳۰ نانومتر دست یافتند.

خصوصیات مکانیکی، یکی از مهمترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی است. مهمترین پارامترهای مورد نظر در بررسی نتایج آزمون ویژگی‌های مکانیکی، مقاومت کششی و انعطاف‌پذیری فیلم‌های بسته بندی هستند. مقاومت کششی بالا باعث می‌شود که فیلم در

اثر وارد شدن تنش‌های مکانیکی زمان حمل و نقل و انبارداری، دچار صدماتی مانند پارگی و سوراخ‌شدگی نگردد و ضمن ممانعت از نشت محتویات خود به خارج از بسته، بازدارندگی خود را نسبت به ترکیبات فرار و بخار آب حفظ نماید. انعطاف‌پذیری بالا باعث می‌شود که فیلم بدون ایجاد ترک و شکستگی با شکل ماده غذایی تطابق داشته باشد و به راحتی به عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد (Oleyaei et al., 2016).

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش نانوکریستال‌های سلولز تا سطح ۶ درصد استحکام کششی فیلم‌های پلیمری افزایش چشمگیری داشت. بیشترین میزان استحکام کششی مربوط به تیمار ۶% NCC-PCL است. مقدار استحکام کششی این تیمار حدود ۱۳/۸ مگاپاسکال است. این افزایش استحکام کششی می‌تواند به دلیل استحکام کششی ذاتی زیاد نانوذرات کریستال‌های سلولز باشد که به عنوان یک تقویت کننده مناسب عمل کرده و توانسته پیوند خوبی را با پلیمر به وجود بیاورد (Ashori et al., 2019). از دلایل دیگر می‌توان به پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های هیدروکسیل نانو کریستال‌های سلولز و گروه‌های کربونیل پلی‌کاپرولاکتون و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نانوکریستال‌های سلولز و گروه‌های هیدروکسیل پلی‌کاپرولاکتون اشاره کرد (Garcia et al., 2018). با افزایش نانوکریستال‌های سلولز تا سطح ۹ درصد، استحکام کششی نانوکامپوزیت کاهش یافت. در حقیقت، نانوکریستال‌های سلولز تمایل به جذب یکدیگر، به دلیل گروه‌های هیدروکسیل سطحی و تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر را دارند. بنابراین با افزایش درصد نانوکریستال‌های سلولز، احتمال تشکیل این پیوندهای هیدروژنی بیشتر شده و نتیجه آن کلوخه شدن یا تجمع ذرات نانوکریستال در یک ناحیه شده و تجمع ذرات نانوکریستال‌های سلولز منجر به تمرکز تنش و کاهش استحکام کششی می‌شود (Shahraki et al., 2021). این شکل طول در نقطه شکست فیلم‌های پلیمری نمونه‌های حاوی نانوکریستال‌های سلولز را نشان می‌دهد که بر اثر اضافه شدن نانوکریستال‌های سلولز به دلیل منشأ بلوریش منجر به تردتر



گریز فیبرهای سلولزی دانست. به علاوه، حضور نانوکریستال‌های سلولز در ماتریس پلیمر از یکسو با افزایش پیوستگی بین زنجیرها و کاهش خلل و فرج (فضاهای خالی)، ضریب نفوذ مولکول‌های بخار آب را کاهش می‌دهد و مسیر پریپیچ و خمی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم می‌کند. همچنین، سرعت نفوذ را کندتر کرده، در نتیجه میزان نفوذپذیری را نسبت به بخار آب کاهش می‌دهد. در صورتی که پرکننده به خوبی در ماتریس پخش شود، ویژگی بازدارندگی افزایش می‌یابد. نانوکریستال‌های سلولز در مقادیر تا ۶ درصد، به خوبی درون ماتریس پلیمر پخش می‌شود که این موضوع مانع از عبور مولکول‌های بخار آب می‌شود. هر چند در مقادیر بالاتر (۹ درصد)، تجمع و کلوخه شدن ذرات NCC در ماتریس پلیمری سبب عدم پختن یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری شده که در نتیجه منجر به افزایش نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها می‌گردد (Vaezi & Noushirvani *et al.*, 2012; Asadpour, 2022).

#### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از مسئولان محترم دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری برای تهیه تجهیزات این طرح تحقیقاتی (به شماره ۰۴-۱۴۰۱-۱۱) تشکر و قدردانی می‌کنند.

#### منابع مورد استفاده

- Ali Akbari Ghavimi, S., Solati Hashjin, M., Ebrahimzadeh, M.H., Shokrgozar, M.A. and Fayyaz Bakhsh, F., 2012. Preparation, Characterization and Biological Assessment of Polycaprolactone/Starch Composites for Bone Tissue Engineering Applications. *Modares Journal of Medical Sciences: Pathobiology*, 15(3): 37-48 (In persian).
- Ashori, A.R., Shahreki, A. and Ismaeilimoghadam, S., 2019. Effects of cellulose nanocrystal addition on the properties of poly hydroxy butyrate-co-valerate (PHBV) films. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10(1): 153-164 (In persian).
- Cesur, S., Koroglu, C. and Tansel Yalcin, H., 2018. Antimicrobial and biodegradable food packaging applications of polycaprolactone/organo

شدن نمونه‌ها شد. به عبارتی دیگر، این ذرات منجر به کاهش خاصیت انعطاف‌پذیری پلیمر می‌شوند، بنابراین تغییر طول در نقطه شکست بر اثر افزودن این ذرات کاهش یافت (Ashori *et al.*, 2019). این نتیجه با پژوهش Sessi ni و همکارانش (۲۰۱۸) که گزارش کردند افزودن نانوکریستال‌های سلولز منجر به کاهش تغییر طول تا شکست نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون شد مطابقت دارد.

حلالیت در آب یکی از مشخصه‌های کیفی مهم در مورد مواد بسته‌بندی استفاده شده برای محصولات غذایی به‌شمار می‌آید. زیست پلیمر مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی باید کمترین حساسیت نسبت به رطوبت را داشته باشد. در غیر این صورت، در طول زمان کارایی فیزیکی خود را از دست داده و نمی‌تواند از بروز انواع فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود جلوگیری کند (Noushirvani *et al.*, 2012). در شکل ۵، اثر افزودن نانوذرات کریستال‌های سلولز در سطوح مختلف بر میزان حلالیت فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت PCL-NCC نشان داده شده است. مطابق شکل، میزان حلالیت فیلم زیست کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون برابر ۳/۶۲ درصد است که با افزودن نانوکریستال‌های سلولز در سطوح مختلف کاهش یافته و کمترین حلالیت در آب مربوط به فیلم‌های PCL-NCC 6% با ۲/۴۷ درصد می‌باشد. کاهش میزان حلالیت فیلم زیست نانوکامپوزیت حاوی نانوکریستال‌های سلولز مربوط به برقراری برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین اجزای ماتریس و پرکننده است که حل شدن ماتریس پلیمری را در آب محدود می‌کند. نانوکریستال‌های سلولز از راه تشکیل شبکه سه بعدی با ماتریس پلیمری میزان حلالیت فیلم پلی‌کاپرولاکتون را کاهش می‌دهد که این نتیجه با پژوهش Vaezi و Asadpour (۲۰۲۲) مطابقت داشت.

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزودن نانوکریستال‌های سلولز به ماتریس پلی‌کاپرولاکتون، میزان نفوذپذیری به بخار آب به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان به دلایلی مانند آب دوستی کمتر نانوکریستال‌های سلولز به دلیل ساختار کریستالی و طبیعت آب

- Montmorillonite and Cellulose Nanocrystal. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24(5): 391-402 (in persian).
- Oleyaei, S.A., Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Moayedi, A.A., 2016. Synergistic reinforcing effect of TiO<sub>2</sub> and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: thermal, mechanical and barrier properties. *Carbohydrate Polymers*, 152: 253-262.
- Rhim, J.W. and NG, P.K.W., 2007. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47: 411-433.
- Saeed, Kh. and Park, S.Y. 2007. Preparation and Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycaprolactone Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(3): 1957-1963.
- Sessini, V., Navarro-Baena, I., Arrieta, M.P., Dominici, F., Lopez, D., Torre, L., Kenny, J.M., Dubois, P., Raquez, J.M. and Peponi, L., 2018. Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 152:126-138.
- Shahraki, A., Nosrati Sheshkal, B. Jonoobi, M., Abdouss, M. and Dahmardeh Ghalehno, M., 2021. Poly-caprolactone/poly-lactic acid/cellulose nano crystal three- component nanocomposites: Manufacturing, mechanical, dynamic mechanical and morphological investigation. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12(2): 217-234 (In persian).
- Shen, B., Chen, N., Wang, M., Xu, C. and Wang, Y., 2013. Preparation and Optical Properties of ZnO-Cellulose Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 5(2): 309-313.
- Siepmann, J., Siegel, R.A. and Rathbone, M.J., 2012. Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery. *Advances in Delivery Science and Technology*, 507: 107- 124.
- Sodeifi, B., Nazarnezhad, N. and Sharifi, S.H. 2019. Investigation of resistance and optical properties of the papers treated with cellulose nanocrystals and zinc oxide nanoparticles. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10(3): 407-415 (In Persian).
- Sodeifi, B., Nazarnezhad, N. and Sharifi, H. 2021. Investigation of barrier properties of the coated and treated papers with polycaprolactone/cellulose nanocrystals/ZnO nanoparticles. *Food Science and Technology*, 17(107): 91-105 (In Persian).
- Tatari, A.A. and Shekarian, A., 2014. The Importance of Cellulose Derivatives in the Production of Biodegradable Films for Food Packaging. *Journal of nanoclay/chitosan polymeric composite films. Journal of Vinyl and Additive Technology*, 24(4): 376-387.
- Chaiyut, B.N., Iamma K., Kongcharoen, K. and Cheunsakulpong, K., 2012. Preparation and Properties of Biopolymer from L-Lactide (LL) and ε-Caprolactone (CL). *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(6): 138-141.
- Garcia, D.G., Martinez, J.L., Balart, R., Strömberg, E. and Moriana, R., 2018. Reinforcing capability of cellulose nanocrystals obtained from pine cones in a biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ε-caprolactone) (PHB/PCL) thermoplastic blend. *European Polymer Journal*, 104:10-18.
- Irimia Vladu, M., 2014. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chemical Society Reviews*, 43(2): 588-610.
- Izeel, S., Yousefi, H., Mashkour, M. and Rasouli, D., 2019. Comparative study on the properties of nanopapers prepared from cellulose and chitin nanofibers. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 25(3): 61-72 (In Persian).
- Karbalayi, A., Javadi, H., Ghalasi, M., Kamali, M., and Salimi, A., (2016). Design and Fabrication of Poly-Aniline/Poly- Caprolactone/Gelatin Composite Nano-Scaffolds and Study of Biocompatibility of Nano-Fibers. *Health Research Journal*, 1(4): 231-238 (In persian).
- Krochta, J.M. and De Mulder-Johnston, C., 1997. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. *Food Technology Chicago*, 51: 61-74.
- Kumar, p., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong, V.D. and Gorga, R.E., 2010. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Engineering*, 100(3): 480-489.
- Lee, D.S., 2014. Progress in active food packaging materials. *Progress in Nanomaterials for Food Packaging*, 67: 66-84.
- Mashak, A., 2014. A Brief Overview on Biodegradable Polymers in Drug Delivery Systems. *Polymerization Quarterly*, 4(3): 23-35.
- Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G., 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277(1): 1-24.
- Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A., 2012. Comparison of Tensile, Permeability and Color Properties of Starch-based Bionanocomposites Containing Two Types of Fillers: Sodium

/Cationic Starch Biofilms. Waste and Biomass Valorization, 13(4): 2035-2051.

-Xu, Q., Gao, Y., Qin, M., Wu, K., Fu, Y. and Zhao, J., 2013. Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. International Journal of Biological Macromolecules, 60: 241-247.

-Yu, H., Yan, C., Lei, X., Qin, Z. and Yao, J., 2014. Novel approach to extract thermally stable cellulose nanospheres with high yield. Materials Letters, 131: 12-15.

Applied Science and Technology, 5(19): 22-31.

-Vaezi, Kh. and Asadpour, Gh., 2021. Preparation and characterization of the cellulose nanocrystal from recycled papers and its application as a reinforcement agent in the hydroxypropyl methyl cellulose/cationic starch nanocomposite for use in food packaging industries. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 36(3): 243-255 (in persian).

-Vaezi, Kh. and Asadpour, Gh., 2022. Effects of HCl Hydrolyzed Cellulose Nanocrystals From Waste Papers on the Hydroxypropyl Methylcellulose

## **Production and the investigation of cellulose nanocrystals properties obtained from cotton linter and their use as a reinforcing agent in polycaprolactone nanocomposite films**

**B. Sodeifi<sup>1</sup>, S.H. Sharif<sup>2\*</sup> and N. Nazarnezhad<sup>3</sup>**

1- Ph.D. Student in wood industry and cellulose products, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

2\*-Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran, Email: h.p.sharifi@sanru.ac.ir

3- Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Received: Dec., 2022

Accepted: May, 2023

### **Abstract**

Development of active and biodegradable packaging is possible by coating biopolymers on packaging materials in this research, to improve the mechanical and barrier properties of polycaprolactone polymer films, cellulose nanocrystals obtained from alpha-cellulose of cotton linter were added to the poly caprolactone composite at the amounts of (3%, 6%, and 9%), and the structural, mechanical, and barrier properties of the composite were measured. According to the results of the field emission scanning electron microscopy (FESEM) test, the obtained nanoparticles are rod-shaped and have a length in the range of 100 to 150 nm and diameter of 10 to 50 nm. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of cellulose nanocrystals. According to the results, by adding cellulose nanocrystals to the composite solution, tensile strength, resistance to water solubility, and impermeability to the water vapor of the films were increased, and the elongation at break was reduced. The best mechanical and barrier properties of the nanocomposites were obtained at the dosage of 6% cellulose nanocrystals in the composite.

**Keywords:** Biodegradable polymer, Cellulose nanocrystals, Nanocomposite film, Polycaprolactone.